

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Study of Non Crystallization of Portuguese Colophony

Joana Sardinha Rodrigues Alves

Mestrado em Química Tecnológica

Versão Pública

Dissertação orientada pelo Professor Doutor Fernando José Vieira dos Santos e
pelo Doutor Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes

À Minha Avó,
Pelo Exemplo de Vida

Acknowledgements

Estagiar na Respol representou para mim não só o encerrar de um ciclo, como também me proporcionou crescer a nível pessoal e profissional. Por isso, desde já agradeço à Respol pela oportunidade e por tudo o que me proporcionou nesta experiência. Durante este progresso, tive a sorte de me cruzar com várias pessoas que contribuíram para a minha evolução, às quais não posso deixar de agradecer.

Agradeço à coordenadora do curso de Química Tecnológica, Professora Doutora Maria José Lourenço, por ter sempre acreditado em mim e nas minhas capacidades e por me ter proporcionado esta experiência de evolução. Ao Professor Doutor Bordado pela oportunidade de estagiar na Respol e por me ter permitido evoluir cientificamente, ao meu orientador Professor Doutor Fernando Santos, pela transmissão de conhecimento, e por toda a paciência e ao meu orientador Doutor Rui Galhano dos Santos também pela oportunidade de estagiar na Respol e pelo suporte científico. Agradeço a ambos por sempre me apoiarem nas minhas decisões.

O meu maior agradecimento é dirigido em especial ao chefe e colegas de laboratório da Respol. Em primeiro lugar ao chefe de laboratório Diogo Gomes por ouvir e respeitar sempre as minhas opiniões e ideias e por me dar a autonomia e confiança necessária para a minha evolução a nível profissional. Ao Engenheiro João Reis e Engenheiro João Afonso pelo apoio e por confiarem nas minhas ideias. Aos meus colegas de laboratório, que estiveram sempre ao meu lado, me apoiaram em todos os momentos e me transmitiram o conhecimento que tenho hoje sobre resinas. Uma referência especial aos colegas, Catarina Pinto, pela paciência nos primeiros ensinamentos e principalmente pelo ombro amigo, à Alexandra Francisco pela partilha de opiniões e conhecimentos da área e de GC, à Carina Gonçalves, ao David Figueirinha e ao Ricardo Valente por estarem sempre dispostos a ajudar, à Susana Sousa e à Inna Borun por além de tudo, terem sempre uma palavra encorajadora, ao chefe do controlo de qualidade José Pinto e ao Engenheiro João Gonçalves pela colaboração a nível científico em diversas ocasiões ao longo do trabalho.

Aos meus amigos, eles sabem quem são, pedir desculpa pela minha ausência durante este ano e agradecer as diversas formas como me ampararam em todos os momentos. Cada um teve um papel crucial que nunca esquecerei neste progresso que levo para a vida.

À minha família, cada um à sua maneira desempenha um papel fundamental na construção da pessoa que sou hoje e que com o seu exemplo me ensinou que é com trabalho, esforço e dedicação que se alcançam os objetivos. Em especial à minha tia Paula que acompanhou sempre de perto as minhas conquistas e derrotas sem nunca vacilar, à tia Isabel pelo apoio fiel ao longo desta jornada.

O meu maior agradecimento aos meus pais que sempre estiveram a dar-me o apoio de retaguarda e que me fizeram nunca desistir.

Abstract

The Portuguese gum rosin when separated from turpentine has an important role in the hotmelts in solution industry or as raw material in several rosins processes. Also, this material has tendency to crystallize and generates an issue which affect equipments and the viability of final product for customers.

The phenomenon of crystallization in rosin can be related to the prevalence of a component, the abietic acid. In this way, it was done a study of composition from different origin rosins and all have a high percentage of resin acids and the ones with more abietic acid crystallize faster. Beyond complex and variable composition in resin acids, the unknown of the neutral fraction of rosin, the variable level of rosin distillation and consequently the content of turpentine present in gum rosin are factors that can also influence rosin crystallization behaviour. In order to minimize or to eliminate the tendency of rosin to crystallize, many different reagents were added to Portuguese gum rosin in small amount to keep the rosin properties. The relation between the percentage of abietic acid of rosin samples and its crystallization time was evaluated and when it exceeds 55% of abietic acid, rosin crystallize in 30 minutes or less.

One way to deal with the problem is change the origin of raw material and find one with a more homogeneous composition. Gum rosin from Honduras was also analysed and fit the purpose of non crystallize until more than 72 hours maybe due to the balanced composition in resin acids and the smaller amount of abietic acid or even due to the greater percentage of longifolene.

Other option is reproduce what is done in some patents about non crystallizable rosin with formaldehyde. Since formaldehyde reacts with abietic acid and consume it to form a high molecule weight that non crystallize. It was experienced and obtained a modified rosin which non crystallize until 72 hours with 35% less formaldehyde free in the final sample than original Portuguese one. Although this indicates that this rosin does not represent a great danger for those who handle with it, formaldehyde is a toxic and volatile reagent that should be avoided and replaced for another less harmful.

Although the results obtained were not entirely conclusive, it is believed that they constitute an important contribution to the proposed objective. These results have a purpose to raise questions and issues that had not been investigated before, since this area was so much studied in the beginning of 20th century and then abandoned. This work contributed with the research and knowledge to this area indicating the path that does not to be followed and opening the path to the future.

Key-words:

Gum rosin, Crystallization, Non Crystallizable, Abietic Acid.

Resumo

O estudo efetuado no âmbito deste trabalho incidiu sobre a cristalização da colofónia Portuguesa com o objetivo de aumentar o tempo de cristalização para um período superior a 72 horas. Este trabalho está inserido numa área vasta de investigação, dotada de inúmeros conceitos e técnicas específicas inerentes à indústria da resina. Esta área começou por ser abordada e estudada no início do século XX, tendo sido abandonada devido, nomeadamente à insuficiência de dados para uma base fidedigna de análise. Neste contexto, trata-se de uma matéria de elevado interesse, mas que apresenta ainda algumas lacunas e assuntos por explorar, sobretudo, no que se refere à composição das frações minoritárias da colofónia bem como à sua pormenorizada caracterização, de forma a permitir, prever, não apenas o seu comportamento, mas também uma abordagem mais direcionada e precisa nesta matéria.

A escassez de informação bibliográfica e de trabalhos recentes que indicassem um caminho a seguir, contribuiu para que ao longo do desenvolvimento deste trabalho fosse feita uma pesquisa generalizada em diversas áreas, na procura da abordagem mais adequada para reduzir a tendência da colofónia à cristalização. Foi necessário enquadrar a questão para melhor interpretar os resultados, os quais devem ser considerados não como conclusões finais, mas como um contributo no percurso evolutivo para atingir resultados cada vez mais conclusivos no futuro. Deste modo, para alcançar o objetivo do trabalho foram adotadas metodologias de acordo com o nível de conhecimento presente a cada momento e com as ferramentas disponíveis na Respol, tendo sempre em consideração o meio industrial onde o trabalho está inserido e a consciencialização ambiental.

A colofónia consiste numa matéria prima natural e renovável, bastante abundante nas florestas portuguesas. É um material versátil, com alta reatividade química que permite a sua transformação numa enorme variedade de produtos. Trata-se de uma matéria utilizada em diversas indústrias, quer no seu estado natural quer modificada, com aplicações nos setores das tintas, vernizes, colas quentes, revestimentos ou até na cosmética. A aplicação mais frequente da colofónia Portuguesa ao natural é como cola em solução. Neste caso, a colofónia forma aglomerados que bloqueiam os filtros, que afetam os equipamentos e a viabilidade e qualidade do produto final. Esta propriedade provoca constrangimentos, quer no processo de produção das empresas transformadoras, quer no manuseamento do produto nos clientes finais, dando origem a um número significativo de reclamações à Respol.

Para melhor compreender e contornar este problema, foi necessário recorrer aos conceitos base de cristalização, solubilidade e metaestabilidade.

A cristalização é um fenómeno físico que ocorre pela transição de fase de uma solução para um material sólido com o arranjo interno das suas moléculas, átomos ou iões. Este processo tem como força eletromotriz a temperatura, a pressão ou a concentração. Uma solução saturada consiste numa solução em equilíbrio dinâmico cuja máxima quantidade possível de soluto está dissolvida no solvente. Quando o soluto ultrapassa este equilíbrio e sobressatura a solução, há tendência para ocorrer a separação em cristais puros e numa solução menos concentrada. Uma solução supersaturada é considerada um estado metaestável, ou seja, um estado estável diferente do estado de menor energia do sistema. Neste estado, basta que existam as condições favoráveis à transição para um estado mais estável para que a transformação ocorra.

Esta situação verifica-se na colofónia Portuguesa, uma vez que é um material amorfo constituído por ácido abiético como componente maioritário. Assim, a colofónia comporta-se como um sistema metaestável à temperatura ambiente. Aquando em solução em acetona ocorre a sua transformação para o estado mais estável e de menor energia que envolve a cristalização. O tempo de cristalização das

colofónias, ou seja, a taxa para atingir o equilíbrio varia em função de diversos fatores, designadamente a espécie do pinheiro, a altura do ano da resinagem e o lote da amostra.

No sentido de enquadrar o tema, ao avaliar a influência da composição variável da colofónia nas suas propriedades, foram analisadas colofónias de diversas origens por GC-FID para a quantificação dos ácidos resínicos e avaliadas as seguintes propriedades: teor total de ácidos resínicos, tempo de cristalização, índice ácido, ponto de amolecimento e cor. Estas colofónias provenientes de origens e espécies distintas apresentaram uma composição superior a 80% em ácidos resínicos totais, verificando-se em todas a prevalência do ácido abiético, ainda que em proporções diferentes em cada uma. Contudo, a presença ou ausência de um ácido resínico específico que caracteriza a colofónia, é determinado pela própria espécie do pinheiro. Os resultados obtidos para o tempo de cristalização indicam que quanto maior for a homogeneidade entre os ácidos resínicos, menor é a tendência da colofónia a cristalizar, como é o caso da amostra de colofónia não cristalizável das Honduras. Este comportamento pode também ser influenciado pela presença de um terpeno longifoleno ou pelo processo de destilação ser distinto das restantes colofónias.

Concluiu-se que a colofónia em geral, sendo de origem natural e obtida através de um metabolismo secundário do pinheiro é fortemente influenciada pelo controlo genético que não podemos controlar. Para além disso, a proporção dos ácidos resínicos também depende de outros fatores como a origem e localização geográfica da espécie de pinheiro, do processo e do nível de destilação da colofónia utilizado, assim como do manuseamento e armazenamento.

Uma vez que o objetivo deste trabalho consiste na alteração do comportamento de cristalização, mantendo ou não alterando significativamente as propriedades da colofónia Portuguesa, foi realizado um grande número de experiência de adição de diversos reagentes em diferentes quantidades para testar o seu potencial efeito anti cristalizante. Numa primeira fase os reagentes foram adicionados em pequena quantidade para que não ocorresse reação ou modificação da matéria prima, mas apenas perturbação ou bloqueio da organização da estrutura. Numa segunda fase, os aditivos que demonstraram provocar um aumento no tempo de cristalização da colofónia foram testados em maior quantidade e em condições piloto. Foi também estudado o tempo de cristalização em função do teor em ácido abiético com algumas destas amostras, tendo-se concluído que amostras com mais de 55% de ácido abiético cristalizam em menos de 30 minutos.

Por fim, foi reproduzida uma colofónia não cristalizável, através da adição de formaldeído. Neste processo há a reação entre o formaldeído e o ácido abiético da colofónia com a formação de um polímero de maior peso molecular com um comportamento não cristalizável durante de 72 horas. Apesar do formaldeído ser um composto que apresenta risco significativo para a saúde humana e para o meio ambiente, é o único reagente com efeito anti cristalizante na colofónia. Não obstante, sendo reconhecido como perigoso quando é manuseado nas máximas condições de proteção e segurança, possibilita a sua utilização sempre em consciência e com a máxima proteção como forma de mitigação do risco. Por estas razões, este estudo foi realizado no reator piloto de alta pressão com todas as válvulas fechadas para evitar a ocorrência de possíveis fugas. Esta última abordagem teve como objetivo a otimização do processo, a análise da possibilidade de minimizar a quantidade de formaldeído adicionado, da composição e características finais.

Para avaliação do risco do produto final foi também quantificado o conteúdo de formaldeído livre na amostra final e numa amostra de colofónia Portuguesa sem modificações por Headspace GC-MS/MS. Surpreendentemente, a amostra não cristalizável obtida com adição de 3% de formaldeído apresenta cerca de 35% menos formaldeído livre do que a colofónia sem alterações, na ordem dos 645 ppm, não apresentando perigosidade para o utilizador final. Isto significa que nos ensaios realizados, o

formaldeído naturalmente presente na colofónia também reage com os ácidos resínicos ou auto polimeriza com o formaldeído adicionado.

Os resultados de cristalização obtidos para os ensaios permitiram reforçar a ideia exposta anteriormente sobre a prevalência do ácido abiético que sobressatura a composição da colofónia e influencia fortemente este comportamento.

Contudo, se a composição da colofónia à partida já apresenta um componente maioritário, é bastante difícil ou quase impossível a alteração da composição de um produto natural, independentemente do reagente adicionado, do processo de adição ou do equipamento utilizado. Para além da composição biológica, a eficiência do processo de destilação de cada lote de resina e a quantidade de aguarrás presente na colofónia final também irão influenciar a sua composição em ácidos resínicos. Adicionalmente o facto de todas as experiências terem envolvido um aquecimento da colofónia para incorporação do aditivo, pode ter favorecido isomerizações dos ácidos do tipo abiético e o consequente aumento do ácido abiético.

Na sequência deste estudo e dos ensaios efetuados, podemos concluir que, é exequível a substituição da colofónia Portuguesa por outra de origem diferente que apresente à partida características semelhantes mas menor teor em ácido abiético e um comportamento de não cristalização. Outra hipótese é a reprodução do ensaio C15842G onde foi obtida uma colofónia não cristalizável com adição de 3% de formaldeído a nível industrial em reator com coluna fechada.

Embora os resultados obtidos não tenham sido inteiramente conclusivos, este trabalho identificou questões que nunca tinham sido investigadas e considero que constitui um contributo importante com investigação e conhecimento para o objetivo proposto, abrindo o caminho e outras oportunidades para o futuro.

Acresce que tendo em conta que a análise permitiu verificar que a origem do problema se situa a montante do processo de manipulação da colofónia, nomeadamente determinado pela sua biossíntese, poder-se-á pensar como uma oportunidade de investigação a desenvolver no futuro no domínio da biologia.

Palavras chave:

Colofónia, Cristalização, Não Cristalizável, Ácido Abiético

Index

Acknowledgements.....	I
Abstract	II
Resumo	III
Index	VI
Figures Index.....	VIII
Tables Index	XI
Abbreviations	XIII
Symbols.....	XIV
Chapter 1 - Introduction.....	1
1.1 – Forest Resources	2
1.2 – Resin as a Product	4
1.2.1 – Turpentine	4
1.2.2 – Colophony.....	5
1.3 – Problem and existing solutions	12
Chapter 2 - Respol Group.....	16
2.1 – Health, Safety and Security Respol Policies	20
2.1.1 - Coronavirus Pandemic.....	21
2.2 - Waste Management, Valorisation and Sustainability	22
2.3 - Cost Estimation.....	23
Chapter 3 - Methodology, Equipment and Material	25
3.1 – Thermotronic Model III/200 <i>Novomatics</i>	26
3.2 – Pilot Unit.....	29
3.2.1 – High-Pressure Reactor – Model Floor Stand Reactor Model 4550 <i>Parr Instrument</i>	29
3.3 – Characterization Techniques.....	32
3.3.1 – Crystallization Test.....	32
3.3.2 – Acid Value	33
3.3.3 – Softening Point.....	34
3.3.4 – Color Test.....	35
3.3.5 – Waste Screening	36
3.3.6 – Determination of Total Resin Acids Content by Automatic Titration Equipment <i>Metrohm</i>	37
3.3.7 – Gas Chromatography	39
3.3.8 – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – model 8500.....	46
Chapter 4 - Analysis of Gum Rosin from Different Countries and Sources	47
4.1 – General Characterization	48

4.2 – Characterization of Non Crystallizable Gum Rosin from Honduras	58
4.3 – Differential Scanning Calorimetric Studies	61
4.4 – Conclusions.....	63
Chapter 5 – Study of Improvements to Portuguese Gum Rosin	64
5.1 – In Thermotronic <i>Novomatics</i>	65
5.1.1 – Study of Crystallization Time with Abietic Acid Percentage	70
5.2 – Study of Sodium Acetate as Portuguese Colophony Additive.....	71
5.2.1 – Glass Beakers	71
5.2.2 – Glass Pilot Unit	72
5.2.3 – Distillation of Portuguese Gum Rosin with Addition of Sodium Acetate	75
5.3 – Experiments with Portuguese Colophony Esters	78
5.4 – Experiments with Formaldehyde and Glyoxal in High Pressure Reactor.....	82
5.4.1 – Quantification of Formaldehyde content by Headspace GC-MS/MS.....	88
5.5 – Conclusions.....	89
Chapter 6 - Considerations, Conclusions and Future Perspectives.....	90
Chapter 7 - References	93
Chapter 8 – Annexes.....	97
Annex I – Titration graphs with pH and ERC by KOH solution volume used of different origin colophony samples and pilot unit samples.	98

Figures Index

Figure 1. 1 – Resin extraction from pine tree.	1
Figure 1. 2 – Example of resin tapping system where is identified (A) a wound, (B) a gutter system, (C) a resin container. ²	3
Figure 1. 3 – Molecular structure of terpenes which are (A) α -pinene and (B) β -pinene presents in turpentine composition.....	4
Figure 1. 4 – Molecular structure of monoterpenes (D) limonene, (E) camphene and (F) 3-carene which are derived from its precursor (C) geranyl diphosphate.....	5
Figure 1. 5 – Molecular structure of sesquiterpenes presents in turpentine composition (H) δ -selinene, (I) β -caryophyllene, (J) longifolene derived from (G) farnesyl diphosphate.	5
Figure 1. 6 - Molecular structure of (A) abietic, (B) neoabietic, (C) palustic, (D) levopimaric and (E) dehydroabietic acids from abietane skeleton class.	6
Figure 1. 7 - Molecular structure of (F) pimaric acid from pimaric skeleton class and (G) isopimaric and (H) sandaracopimaric acid of isopimaric skeleton class.	7
Figure 1. 8 - Molecular structure of (I) communic and (J) mercusic acids with a labdane skeleton class.	7
Figure 1. 9 – World map with information about global rosin production in 2018 (in tons) estimated and adapted by Harima Chemicals Group, Inc. ²²	9
Figure 1. 10 - Esterification reaction between (A) abietic acid and (B) an alcohol R ₁ and its products an (C) rosin ester and (D) water and its reverse reaction which is hydrolysis.	10
Figure 1. 11 – Isomerization of abietane type acids between them (A) levopimaric, (B) palustic, (C) abietic and (D) neoabietic acids. ¹⁸	11
Figure 1. 12 - Solubility diagram by temperature with (A) undersaturated and (B) supersaturated zones, adapted from ³⁶	13
Figure 1. 13 – Prins reaction between abietic acid and formaldehyde to form two methylol groups, adapted by ⁴²	14
Figure 1. 14 – Molecular structure of abietic acid.	15
Figure 2. 1 – Respol – Headoffice and main location at Leiria.	16
Figure 2. 2 – Respol’s organizing structure.....	17
Figure 2. 3 – Respol timeline adapted by ⁴⁵	18
Figure 2. 4 - Value chain of Respol group.	19
Figure 3. 1 – Color analysis of three samples.....	25
Figure 3. 2 - Thermotronic III/200 compatible test tube in its holder.....	26
Figure 3. 3 - Test tube in Thermotronic III/200 ready to run the temperature program.....	27
Figure 3. 4 – Graphic representation of three steps of temperature program in Thermotronic III/200 equipment.....	27
Figure 3. 5 - Styrofoam box with a sample in an aluminium bowl for sample cooling.	28
Figure 3. 6 - New heated cisterns from Respol with a slow cooling rate of 6°C/day that transports different types of rosin, more often gum and tall oil rosin.	28
Figure 3. 7 - Overview of high-pressure reactor model floor stand reactor model 4550 Parr Instrument.	29
Figure 3. 8 - High-pressure reactor overture in (A) closing mode and (B) opening mode.	30
Figure 3. 9 - Scheme of valvules and adapters of the high-pressure reactor fixed head with identified in left side (A) pressure gage, (B) magnetic drive assembly, (C) cooling coil (inlet/outlet), (D) gas release valve, (E) rupture disc assy, (F) valve adapter, (G) compression ring, (H) stirrer shaft assembly, (I) serpentine cooling coil, (J) impeller assy and in right side (K) thermocouple, (L) gas inlet valve, (M) gas connection adapter, (N) valve adapter, (O) valve liquid sampling, (P) gage adapter and (Q) dip tube.	30
Figure 3. 10 - External reactor controller of (A) temperature in Celsius degrees, (B) stirring in RPM’s and (C) pressure in bar.	31
Figure 3. 11 - (A) Broken rosin and (B) rosin passed by a sieve with a mesh aperture of 6,35 mm.	32

Figure 3. 12 - Filling the tube with (A) 10 grams of colophony in test and (B) same mass in acetone solution to obtain a ratio of 1:1 colophony and acetone.....	33
Figure 3. 13 – Potassium hydroxide normality calculation.	34
Figure 3. 14 – Acid value calculation.	34
Figure 3. 15 - Circular screen nylon filter in an aluminium bowl.	36
Figure 3. 16 - Vacuum assembly by (A) overview and (B) top view.	36
Figure 3. 17 - Calculation of the waste screening in grams where F is the final mass of the set and I is the initial mass of the set.	37
Figure 3. 18 - Automatic titrator composed by a (A) 814 USB sample processor coupled to a (B) 905 titrando interface, (C) KOH solution dosing element 800 Dosino and to an (D) alkali-resistant glass electrode.	37
Figure 3. 19 - Example of titration graph with pH and Equivalence point Recognition Criterion (ERC) by volume of KOH solution used.	39
Figure 3. 20 – Calculation of total resin acids content in percentage where V1 and V2 corresponds to a KOH solution volume required for titration until first and second end points in millilitres respectively, N is normality of KOH solution, m is the amount of sample used in grams and 30,24 is molecular weight of abietic acid multiplied by 100 and divided by 1000.	39
Figure 3. 21 – GC-FID Dani Master equipment with (A) injector, (B) chromatographic column and (C) detector, adapted by ⁵²	40
Figure 3. 22 - Samples in a chromatographic certified vials ready to be injected in GC-FID Dani Master equipment.	42
Figure 3. 23 - Example of a Portuguese colophony chromatogram with a seven typical peaks identified: (1) pimaric acid, (2) sandaracopimaric acid, (3) levopimaric/palustric acids, (4) isopimaric acid, (5) desidroabietic acid, (6) abietic acid and (7) neoabietic acid, obtained by Dani Master GC.....	42
Figure 3. 24 - Calculation of the percentage of each resin acid.....	43
Figure 3. 25 - Calculation of exact concentration of Solution 1.....	44
Figure 3. 26 – Calibration curve of diethyl formal - concentration by diethyl formal/undecane area.	45
Figure 3. 27 - Line equation of the graph concentration by diethyl formal undecane areas ratio.	45
Figure 3. 28 - Calculation of differential heat flow rate by Sample (S) and Reference (R) heat flow...46	
Figure 4. 1 – Three samples of crystallized TOR.	47
Figure 4. 2 - Types of colophony used in Respol from different countries and sources, from left to right: Indonesian C240, Portuguese C250, Chinese C260, TOR C270 and C273 and Brazilian C290.	48
Figure 4. 3 - Portuguese colophony chromatogram from gas chromatography obtained by flame ionization detection (GC-FID) with seven typical resin acids numbered 1 to 7 which corresponds 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	50
Figure 4. 4 - Range of values for the five characteristic properties of Portuguese gum rosin according normalized methods of American Society for Testing and Materials (ASTM) and fixed internal CR methods presented in Respol Technical Data Sheet (TDS) for this type of rosin.....	51
Figure 4. 5 - Typical composition in resin acids in percentage of Portuguese gum rosin determined by gas chromatography presented in Respol Technical Data Sheet for this type of rosin.	52
Figure 4. 6 – Chromatogram of Indonesian colophony obtained by GC-FID with seven typical resin acids numbered 1 to 7 and mercusic acid marked in red. The numbered resin acids correspond 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	52
Figure 4. 7 - Chinese colophony chromatogram from GC-FID with seven typical resin acids numbered 1 to 7 which corresponds 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.	53
Figure 4. 8 - Brazilian colophony chromatogram obtained by GC-FID with seven typical resin acids numbered 1 to 7 and marked in red the communic acid. The numbered resin acids correspond 1 to	

pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	54
Figure 4. 9 - Overlap of the Tall Oil Rosin C270 and C273 normalized chromatograms from GC-FID with seven typical resin acids numbered 1 to 7 and circled in red dihydroisopimaric and secodehydroabietic acids. The numbered resin acids correspond 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	55
Figure 4. 10 - Distribution in percentage of resin acids in a crystals from Portuguese colophony obtained by GC-MS/MS.*.....	57
Figure 4. 11 - Gas chromatogram obtained by FID of non crystallizable colophony from Honduras with seven typical resin acids numbered 1 to 7. The numbered resin acids correspond 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acids, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.	58
Figure 4. 12 - Distribution and composition in percentage of volatile fraction of Honduras and Portuguese gum rosin obtained by HS-GC-MS/MS.*	60
Figure 4. 13 - Thermogram resultant from isothermal study at 0°C for Portuguese gum rosin with zoom in on the first minute.	61
Figure 5. 1– Experiment with addition of sodium acetate in the glass pilot unit.....	64
Figure 5. 2 - Addition of 20% of Honduras colophony to a Portuguese colophony in (A) the beginning of experiment before the melting of both of colophonies and (B) in the end of experiment with almost total homogenization.....	69
Figure 5. 3 – Graphic representation with the relation between abietic acid percentage and crystallization time.	70
Figure 5. 4 – Glass beaker assembly to the experiments of Portuguese gum rosin with trihydrate sodium acetate addition with temperature control by a A – thermocouple and under an B - inert atmosphere.	71
Figure 5. 5 - Assembly scheme of glass pilot unit with a condensation tube adapted.	73
Figure 5. 6 – Waste screening test of final samples from (A) C15843I and (B) C15844I experiments.....	74
Figure 5. 7 - Laboratory distillation structure for resin with addition of 5% of trihydrate sodium acetate. composed by a (A) round bottom flask with 2 necks, (B) heat mantel, (C) temperature probe, (D) condenser and tap adapter, (E) balls condenser, (F) tap for turpentine and water output.	76
Figure 5. 8 - Crystallization test of distillation of resin experiment with addition of 5% of trihydrate sodium acetate which presents the additive precipitated.....	77
Figure 5. 9 - Normalized chromatograms overlap by GC-FID of control sample and sample with sodium acetate addition obtained by distillation of rosin process. Typical resin acids, numbered from 1 to 7, which corresponds 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acid, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	77
Figure 5. 10 - Representation of molecular structure of (A) diethylene glycol, (B) monopropylene glycol and (C) cardanol.	78
Figure 5. 11 - Representation of molecular structure of polypropylene glycol (A) triol and (B) diol.	79
Figure 5. 12 - Esterification reaction of trial number 4 between Portuguese gum rosin and polyalcohol polipropylene glycol with inert atmosphere and temperature control.....	80
Figure 5. 13 - Normalized chromatograms overlap from Portuguese gum rosin (C250) without addition any additive and Portuguese gum rosin with addition of cardanol ester from trial 3. Typical resin acids, numbered from 1 to 7, which corresponds 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acid, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.....	81
Figure 5. 14 - Representation of glyoxal molecule.	83
Figure 5. 15 - Normalized chromatograms overlap from GC-FID of Portuguese gum rosin (C250) and final products from high pressure reactor experiments with addition of paraformaldehyde (C15842G, C15849J, C15851J, C15852J, C15853J) and of glyoxal (C15850J). Typical resin acids, numbered from	

1 to 7, which corresponds 1 to pimaric acid, 2 to sandaracopimaric acid, 3 to levopimaric and palustric acid, 4 to isopimaric acid, 5 to dehydroabietic acid, 6 to abietic acid and 7 to neoabietic acid.	87
Figure 6. 1 – Pine forest of Leiria.....	90
Figure 7. 1 - Last sample obtained with addition of sodium acetate to Portuguese colophony in glass pilot unit.	93
Figure 8. 1 – Broken rosin in an aluminium bowl.	97
Figure 8. 2 - Titration graph of Indonesian Colophony (C240).....	98
Figure 8. 3 - Titration graph of Portuguese Colophony (C250).	98
Figure 8. 4 - Titration graph of Chinese Colophony (C260).	99
Figure 8. 5 - Titration graph of Tall Oil Rosin (C270).	99
Figure 8. 6 - Titration graph of Tall Oil Rosin (C273).	100
Figure 8. 7 - Titration graph of Brazilian Colophony (C290).	100
Figure 8. 8 - Titration graph of Non crystallizable Colophony from Honduras (PEL270215).	101
Figure 8. 9 - Titration graph of C15842G sample.	101
Figure 8. 10 - Titration graph of C15849J sample.....	102
Figure 8. 11 - Titration graph of C15850J sample.....	102
Figure 8. 12 - Titration graph of C15851J sample.....	103
Figure 8. 13 - Titration graph of C15852J sample.....	103
Figure 8. 14 - Titration graph of C15853J sample.....	104

Tables Index

Table 1. 1 - Structural group contribution for Hansen solubility parameters, adapted from ⁴³	15
Table 2. 1 – Estimation of Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (GC-FID) equipment utilization cost.	24
Table 3. 1 - Internal Pattern (IP), water and solution 1 added volumes and correspondent concentration of each calibration solution and its diethyl formal, undecane and its ratio data obtain by GC-MS/MS.	44
Table 3. 2 – Several parameters as sample mass weighed, calculated concentration of each calibration solution, respective formaldehyde mass and diethyl formal undecane ratio data obtained by GC-MS/MS to calculate the quantity of formaldehyde in each sample.	45
Table 4. 1 - Composition in percentage of resin acids and properties of different types of rosins from different origins.	49
Table 4. 2 - Correspondence between peaks numbers of Portuguese colophony GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.	50
Table 4. 3 - Correspondence between peaks numbers of Indonesian colophony GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.	53
Table 4. 4 - Correspondence between peaks numbers of Chinese colophony GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.	54
Table 4. 5 - Correspondence between peaks numbers of Brazilian colophony GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.	55
Table 4. 6 - Correspondence between peaks numbers of TOR C270 GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.....	56
Table 4. 7 - Correspondence between peaks numbers of TOR C273 GC-FID graph and its retention time, area in mV/s, percentage and resin acid name.....	56
Table 4. 8 - Correspondence between peaks numbers of Honduras gum rosin GC-FID graph and its retention time, area in mV/s and in percentage and resin acid name.	59

Table 4. 9 - Composition in percentage of resin acids and chemical properties of Portuguese and non crystallizable Honduras gum rosin.....	59
Table 5. 1 - Additives used in 0,5% to Portuguese gum rosin and their crystallization time.	66
Table 5. 2 - Extra experiments of addition of acetylsalicylic acid solution and turpentine to Portuguese gum rosin in a percentage of 1 and 1,5% and its corresponding crystallization time.	68
Table 5. 3 - Additives used in 5% to Portuguese gum rosin and their crystallization time.....	68
Table 5. 4 - Additions of trihydrate sodium acetate to Portuguese gum rosin in glass beakers in percentages between 0,5 and 5% and corresponding crystallization time.	72
Table 5. 5 - Characterization of control sample and the sample with addition of trihydrate sodium acetate obtained through the distillation process of resin.	76
Table 5. 6 - Six trials of esterification reactions with Portuguese colophony (C250), its reagents, functionality, molar proportion, molar mass, mass and the acid value of the final product.....	79
Table 5. 7 - Characterization by crystallization time test of samples obtained by addition of 0,5 and 5% of esters from 6 previous trials.	80
Table 5. 8 - Refraction index of raw material glyoxal, condensed fluids from reaction output and water.	84
Table 5. 9 - Characterization of final products from high pressure pilots experiments through the formaldehyde and glyoxal addition to Portuguese gum rosin.	86
Table 5. 10 - Formaldehyde quantification of Portuguese gum rosin (C250) and final samples from six high pressure experiments in ppm's.	88